

顶空气相色谱-质谱联用分析橡胶硫化烟气成分来源

吴爱芹, 刘雪姣, 温 劭, 王 超, 张清智

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:建立顶空气相色谱-质谱(HS-GC/MS)联用分析橡胶(制品)硫化烟气成分的方法。对选定配方原材料及其混炼胶在硫化温度下挥发的烟气成分进行HS-GC/MS测试, 确定挥发成分; 通过对定性结果的分析对比, 推断硫化烟气各成分的来源。该方法的建立对开发绿色橡胶制品有很好的参考性。

关键词:橡胶; 硫化烟气; 挥发分; 来源; 顶空气相色谱-质谱

中图分类号: TQ330.7⁺2; O657.63/.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)03-0225-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0225



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硫化烟气是指橡胶制品硫化过程中产生的一种成分复杂且带有强烈恶臭气味的废气, 对空气环境存在潜在污染并危害操作工人的健康。自20世纪50年代以来, 国内外研究者进行了大量的硫化烟气流行病学调查^[1-9]。随着橡胶工业的飞速发展, 橡胶制品的产量和品种不断增多, 对其硫化烟气的低毒性、低气味要求也不断提高。要达到硫化烟气低气味要求, 首先需要确定其成分及来源, 才能采取有效措施。

橡胶制品的配方复杂, 硫化过程中原材料自身及其杂质会产生挥发物, 原材料间的反应及副反应也会产生挥发物, 导致橡胶制品硫化烟气的成分多且复杂。自20世纪70年代以来, 国外相关企业、研究机构和环保组织等从各个角度开展了硫化烟气的系统研究^[10-18]。国内研究机构也进行了硫化烟气分析的相关工作^[19-25], 但缺乏系统研究。

本工作建立顶空气相色谱-质谱(HS-GC/MS)联用分析橡胶(制品)硫化烟气成分以及各成分来源的方法。

1 实验

1.1 原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 充油37.5份, 牌号2564; 顺丁橡胶(BR), 牌号40; 硫黄、氧化锌、硬脂

酸、促进剂CBS、促进剂DPG、防老剂4020、防护蜡、芳烃油、硅烷偶联剂Si69和白炭黑, 市售。

1.2 混炼胶配方

设计配方: SSBR 96.25, BR 30, 白炭黑 78, 硅烷偶联剂Si69 6, 氧化锌 3.5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2, 防护蜡 2, 芳烃油 1.8, 硫黄 1.4, 促进剂CBS 2, 促进剂DPG 2.1。

根据研究需要, 将设计配方按照递加方式分解成6个混炼胶配方, 采用常规混炼工艺混炼。1[#]混炼胶配方: SSBR/BR/氧化锌/硬脂酸/硫黄; 2[#]混炼胶配方: 1[#]混炼胶配方+促进剂CBS; 3[#]混炼胶配方: 2[#]混炼胶配方+促进剂DPG; 4[#]混炼胶配方: 3[#]混炼胶配方+防老剂4020; 5[#]混炼胶配方: 4[#]混炼胶配方+防护蜡+芳烃油; 6[#]混炼胶配方: 5[#]混炼胶配方+硅烷偶联剂Si69+白炭黑。

1.3 主要测试仪器及测试条件

HS-GC/MS联用仪: 7691A型顶空进样器、7000C型三重四极杆质谱仪和7890B型气相色谱仪, 美国安捷伦公司产品。

测试条件: DB-5MS型色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样口温度 180 ℃, 分流比 10:1, 载气 氦气, 载气流速 1.2 mL·min⁻¹; 升温程序: 35 ℃保持1 min, 以5 ℃·min⁻¹的速率升温至150 ℃, 继续以20 ℃·min⁻¹的速率升温至220 ℃, 保持25 min; 传输线温度 220 ℃, 离子源温度 230 ℃, MS扫描方式 全扫描, 质荷比 20~650。

作者简介: 吴爱芹(1970—), 女, 山东青岛人, 怡维怡橡胶研究院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事橡胶、聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂等工业品的组成和结构分析。

E-mail: wuaq@stonelab.com.cn

1.4 样品制备

原材料:称取50 mg置于顶空瓶中;混炼胶:先剪成直径2~3 mm的小颗粒,再称取约1 g置于顶空瓶中。装样顶空瓶密封后在180 ℃下恒温30 min。

2 结果与讨论

2.1 原材料硫化烟气成分分析

选取配方中可能带入挥发分的SSBR/BR、硬脂酸、促进剂CBS、促进剂DPG、防老剂4020、防护蜡、芳烃油和硅烷偶联剂Si69共8种原材料分别进行硫化条件下烟气成分分析,以确定由原材料带入混炼胶硫化烟气中的成分。各原材料在硫化条件(180 ℃×30 min)下产生烟气的HS-GC/MS总离子流色谱见图1—8。

由图1—8可见,在硫化条件下8种原材料都会有成分挥发出来,经对丰度大于 10^5 的谱峰进行分析,各原材料中烃类、含杂原子类以及难以确定类别的挥发分成分分布见表1。

由表1可见,仅8种原材料本身就可能产生上

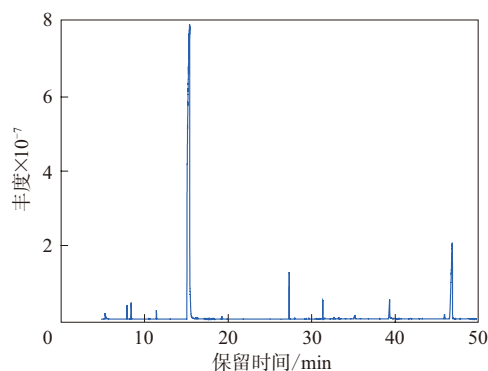


图3 促进剂CBS挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

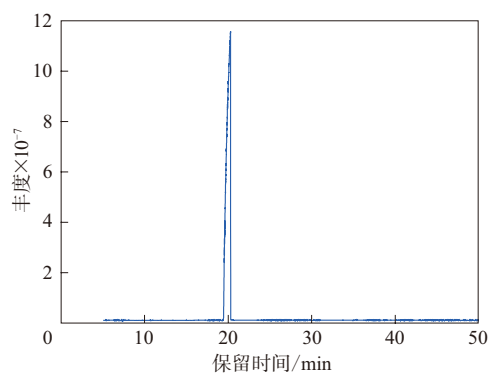


图4 促进剂DPG挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

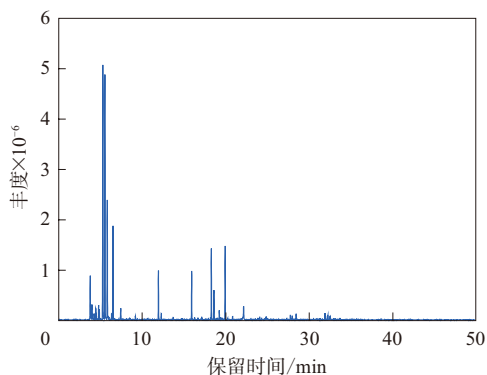


图1 SSBR/BR挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

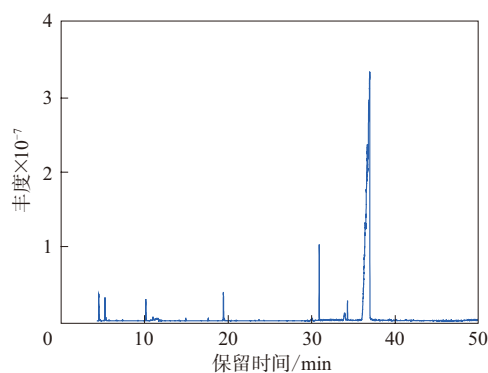


图5 防老剂4020挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

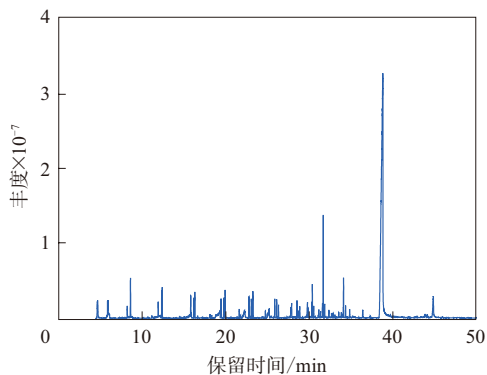


图2 硬脂酸挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

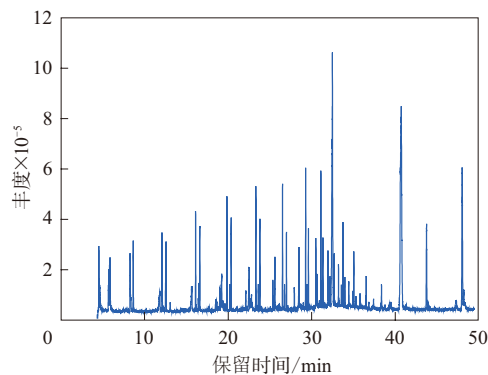


图6 防护蜡挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

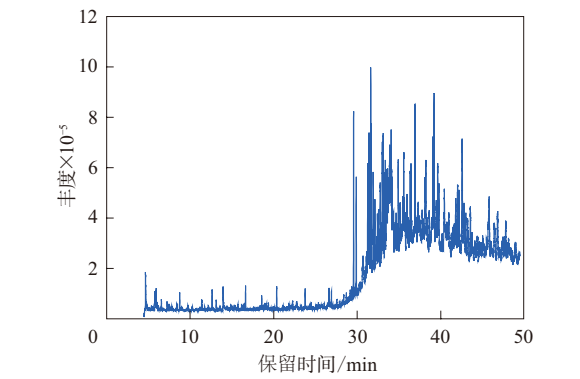


图7 芳烃油挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

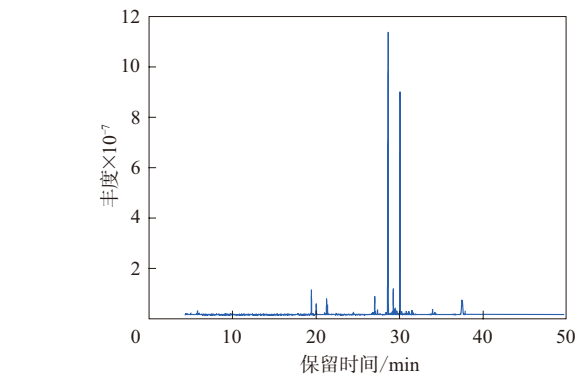


图8 硅烷偶联剂Si69挥发分HS-GC/MS总离子流色谱

表1 8种原材料挥发分成分分析结果

项 目	SSBR/BR	硬脂酸	促进剂CBS	促进剂DPG	防老剂4020	防护蜡	芳烃油	硅烷偶联剂Si69
烃类成分种类	8	11	4	0	2	6	10	0
含杂原子成分种类	4	29	10	2	17	29	0	10
待定成分种类	6	0	2	1	0	0	0	28

百种可挥发的物质,而且这些仅仅是谱峰丰度大于 1×10^5 的成分统计结果,如果对更小的谱峰进行分析或者进一步提高灵敏度,挥发分成分更多。

2.2 混炼胶硫化烟气成分分析

将6个混炼胶分别进行硫化烟气成分分析,结果见图9。

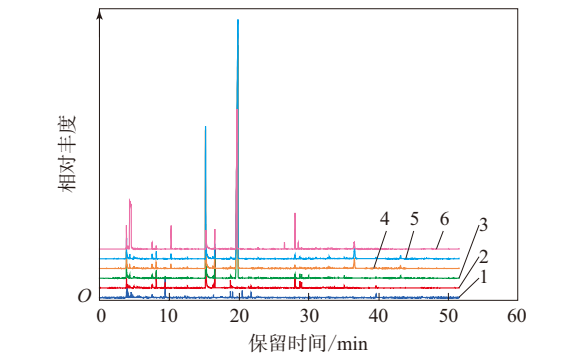


图9 6个配方混炼胶硫化烟气HS-GC/MS总离子流色谱
配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#];6—6[#]。
对6个配方混炼胶硫化烟气HS-GC/MS总离子流中丰度大于 10^5 的谱峰进行分析,各混炼胶中烃类、含杂原子类及难以确定类别的成分分布见表2。

由表2可见,1[#]—6[#]配方混炼胶的成分虽然逐渐增多,但按照谱峰丰度大于 10^5 的成分统计,硫化烟气成分并不是逐渐增多,而是有一定的变化,尤其是加入填料之后,由于填料为比表面积很大的纳

表2 6个混炼胶硫化烟气成分分析结果

项 目	混炼胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
烃类成分种类	7	9	7	6	6	4
含杂原子成分种类	7	12	12	15	15	12
待定成分种类	7	8	8	6	6	5

米颗粒,有较强的吸附能力,再加上配方有机组分含量相对减小,因此硫化烟气成分反而会减少。

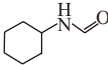
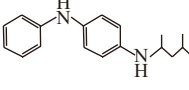
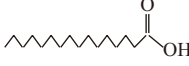
2.3 设计配方混炼胶硫化烟气成分及来源分析

在设定硫化条件(180℃×30 min)下,对完整设计配方混炼胶硫化烟气HS-GC/MS总离子流色谱丰度大于 2×10^4 的谱峰归纳分析,结果见表3。

3 结语

建立了集硫化、气体收集、气体进样、成分测试和分析于一体的HS-GC/MS总离子流色谱分析硫化烟气成分的方法。通过分析原材料及混炼胶硫化烟气成分,确定橡胶制品硫化烟气成分是来源于原材料自身分解和杂质的带入还是硫化过程中原材料之间的反应。研究橡胶制品硫化烟气的有毒成分来源,便于开发挥发性小的原材料产品;也可以在统一的条件下进行各种配方的研究,并可进一步建立大型数据库,对于挥发量小、结构难以确定的挥发分,通过质谱图比对搜索,找到其来源。本研究结果对研究人员开发绿色橡胶制品

表3 设计配方混炼胶硫化烟气成分及来源分析

序号	保留时间/min	定性结果	丰度×10 ⁻⁵	成分来源	序号	保留时间/min	定性结果	丰度×10 ⁻⁵	成分来源
1	3.87	O=C=O	25.0	空气	16	15.19		20.0	促进剂CBS自身副反应或杂质
2	4.08	待定	3.2	胶杂质	17	16.33		0.5	胶杂质
3	4.35	待定	50.0	胶杂质	18	16.50		21.0	促进剂CBS胶中副反应
4	5.06	S=C=S	0.6	硫黄胶中副反应	19	18.76	待定	1.2	胶杂质
5	5.42	C ₆ H ₁₄	1.0	胶杂质	20	19.5~19.8		150.0	促进剂DPG自身副反应或杂质
6	5.66	C ₆ H ₁₄	0.3	胶杂质	21	22.73	待定	1.2	胶杂质
7	5.97	C ₆ H ₁₄	0.5	胶杂质	22	26.50		7.5	未知
8	6.67	C ₆ H ₁₂	0.3	胶杂质	23	28.00		40.0	促进剂CBS自身副反应或杂质
9	7.56		7.5	胶杂质	24	28.47	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OEt) ₃	7.5	硅烷偶联剂Si69
10	7.62		0.4	胶杂质	25	28.71		1.1	促进剂CBS杂质
11	8.14		3.5	促进剂CBS自身副反应或杂质	26	28.95	待定	2.0	促进剂CBS胶中副反应
12	9.44	待定	0.3	胶杂质	27	31.00		1.8	防老剂4020杂质
13	10.24		25.0	防老剂4020杂质	28	32.73	264	1.3	胶杂质
14	12.26	C ₈ H ₁₆	0.6	胶杂质	29	36.50		7.5	防老剂4020
15	12.61	C ₈ H ₁₈	1.2	胶杂质	30	39.63		0.8	硬脂酸中成分

注：丰度为测试绝对值，仅用于对比各成分含量大小。

及环保部门制定相应环境控制法规都有很好的参考价值。

参考文献：

[1] Bourne H G, Yee H T, Seferian S. The Toxicity of Rubber Additives[J]. Arch Environ Health, 1968, 16: 700-705.

[2] Nutt A. Measurement of Some Potentially Hazardous Materials in the Atmosphere of Rubber Factories[J]. Environmental Health Perspectives, 1976, 17: 117-123.

[3] Fraser D A, Rappaport S. Health Aspects of the Curing of Synthetic Rubbers[J]. Environmental Health Perspectives, 1976, 17: 45-53.

[4] Vanert M D, Arp E W, Harris R L, et al. Worker Exposures to Chemical Agents in the Manufacture of Rubber Tires: Solvent Vapor Studies[J]. American Industrial Hygiene Association, 1980, 41: 212-219.

[5] 邵莞燮. 硫化烟气组分对人体健康的影响和治理措施综述[J]. 橡胶环保技术与信息, 1986(1): 14-30.

[6] 侯中林, 李亚芳, 段成炬, 等. 橡胶硫化烟气对小鼠免疫功能及致突变效应的影响[J]. 卫生毒理学杂志, 1990, 4(4): 234-235.

[7] 赵一波, 乌逸明, 孙炳坤, 等. 橡胶硫化烟气对工人健康损害的探讨[J]. 河南医科大学学报, 1992, 27(3): 262-264.

[8] 黄检阅. 橡胶行业作业工人与工作有关疾病调查[J]. 化工劳动保护, 1998, 19(3): 110-111.

[9] 何珍, 冯斌, 张志虎. 某轮胎制造企业硫化烟气职业危害识别及风险分析[J]. 职业与健康, 2017, 17(33): 2417-2419.

[10] Brock M J, Louth G D. Identification of Accelerators and Antioxidants in Compounded Rubber Products[J]. Analytical Chemistry, 1955, 27(10): 1575-1580.

[11] Pacakova V, Hoch K, Smolkova E. The Effect of Instrumentation on the Precision of Retention Indexes[J]. Chromatograph, 1973, 6(7): 320-327.

[12] Rappaport S M, Fraser D A. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Volatiles Released from a Rubber Stock during Simulated Vulcanization[J]. Analytical Chemistry,

- 1976, 48 (3): 476-481.
- [13] Stephen M, Rappaport P D, David A F, et al. Air Sampling and Analysis in a Rubber Vulcanization Area[J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1977, 38: 205-210.
- [14] Willoughby B G, Lawson G. Laboratory Vulcanization as an Aid to Factory Air Analysis[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, 54: 311-330.
- [15] Cocheo V, Bellomo M L, Bombi G G. Rubber Manufacture: Sampling and Identification of Volatile Pollutants[J]. American Industrial Hygiene Association, 1983, 44 (7): 521-527.
- [16] Willoughby B. Rubber Fume Identification[J]. European Rubber Journal, 1984, 3: 49-52.
- [17] Willoughby B G. The Rapra Vulcanisation Fume Project—Ingredient/Emission Relationships through Computerised Analysis[A]. International Rubber Conference, Germany: 1991: 24-27.
- [18] Asplund J, Trelleborg. Curing Fumes—A Large-scale Study[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995, 48 (4): 276-280.
- [19] 周青山. 橡胶加工过程中烟气的测定[J]. 橡胶工业, 1989, 36 (4): 220-226.
- [20] 陈家琦, 胡正业, 戴德明. 胶鞋硫化烟气组分的研究[J]. 上海环境科学, 1990, 9 (8): 26-28.
- [21] 陈兆华, 张琳, 许伟刚, 等. 高温橡胶废气在电滤装备中的流场特性研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (9): 980-985.
- [22] 陈家琦. 胶布热定型硫化烟气组分的剖析[J]. 化工环保, 1993, 13 (5): 293-296.
- [23] 赵磊, 王新, 刘忠生, 等. 合成橡胶生产中废气的催化氧化处理技术[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (5): 316-320.
- [24] 张建萍, 陈哲铭, 林函, 等. 橡胶硫化烟气的组分和污染控制探讨[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41 (7): 52-57.
- [25] 施晓亮, 吴高强, 郑磊, 等. 橡胶制品生产过程中废气污染物的排放系数[J]. 橡胶工业, 2016, 63 (2): 123-127.

收稿日期: 2019-09-25

Component Source Analysis of Rubber Vulcanization Fume by HS-GC/MS

WU Aiqin, LIU Xuejiao, WEN Shao, WANG Chao, ZHANG Qingzhi

(EVE Rubber Institute Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: The method of analyzing the components of rubber (products) vulcanization fume by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC/MS) was established. The fume components volatilized from raw materials and the compound of the formula under curing temperature were tested by HS-GC/MS, and then the composition of volatiles were determined. According to the analysis and comparison of the qualitative results, the component source of the vulcanization fume was determined. This method could provide a good reference for the development of green rubber products.

Key words: rubber; vulcanization fume; volatile; source; HS-GC/MS

一种抗腐蚀的反渗透膜材料及其制备方法
由武汉纳霏膜科技有限公司申请的专利(公开号 CN 110201561A, 公开日期 2019-09-06)“一种抗腐蚀的反渗透膜材料及其制备方法”,涉及的反渗透膜材料配方为:聚乙烯醇树脂 40~50,天然橡胶 8~12,氯化聚乙烯 6~8,正硅酸乙酯 10~15,石墨烯粉末 8~12,碳纤维 5~8,玻璃纤维素 5~8,纳米氧化锡颗粒 6~8,氧化镁粉末 6~8,防老剂 1~3,稳定剂 3~5,银离子抗菌剂 3~5,粘结剂 3~5。该反渗透膜材料的耐腐蚀性能提高,使用寿命延长。

(本刊编辑部 赵敏)

一种复合纳米高分子材料及其制备方法
由东方交联电力电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 110229528A, 公开日期 2019-09-13)“一种复合纳米高分子材料及其制备方法”,涉及的材料配方主要组分和用量为:丁苯橡胶 15~20,顺丁橡胶 15~20,低纳米级多晶氧化锑粉剂 10,异氰酸酯 5~6,聚氨酯 15~20,聚醚 30~35,丙烯酸丁酯 5~6,钛酸四丁酯 5~6。该材料在混炼过程中实现了嵌段聚合,其强度、耐磨性能、耐油性能、耐屈挠性能、耐热性能、耐热水性能和耐压性能均大幅提高。

(本刊编辑部 赵敏)